

平成 29 年度 修士論文

メタノール酸化的改質による
低温での高効率水素製造

Effective hydrogen production at low temperatures
by autothermal reforming of methanol

首都大学東京大学院
都市環境科学研究科 分子応用化学域
16888435 久保 裕真

指導教員 宍戸 哲也 教授
三浦 大樹 助教

目次

1. 緒言

2. 実験

2-1. 試薬

2-2. 触媒の調製

2-3. 反応装置、反応条件

2-4. 分析装置、分析条件

3. 結果と考察

3-1. メタノールの水蒸気改質

3-1-1. Cu/Zn 比の影響

3-1-2. Al₂O₃ および ZrO₂ 添加の影響

3-1-3. XRD

3-2. メタノールの酸化的改質（温度制御：反応温度）

3-3. メタノールの酸化的改質（温度制御：外部電気炉温度）

3-4. 酸素 on-off 反応：貴金属以外の添加物および調製法の影響

3-4-1. 酸素 on-off 反応の手順

3-4-2. 反応結果

3-4-3. XRD

3-5. 酸素 on-off 反応：貴金属添加の影響

3-5-1. 反応結果

3-5-2. XRD

3-5-3. N₂O パルス測定

3-5-4. Cu K-edge XANES

3-5-5. Pd K-edge XANES

3-5-6. Pd K-edge EXAFS

3-5-7. H₂-TPR

3-5-8. Pd 前駆体の影響

3-6. 長時間反応

3-6-1. 反応結果

3-6-2. 反応前後の XRD パターン

3-7. 還元処理なしでの酸化的改質

3-7-1. 反応結果

3-7-2. XRD

3-8. その他の検討

3-8-1. 酸化的改質における酸素濃度の影響

3-8-2. 酸素 on-off 反応における Pd 担持量の影響

4. 結論

5. 参考文献

6. 謝辞

1. 緒言

近年、環境問題の観点から、クリーンな発電システムと高いエネルギー効率を併せ持つ、水素の次世代エネルギーとしての役割が重視されている[1-2]。しかし、水素はそのままの状態では体積あたりのエネルギー密度が低い、また、扱う上での危険性が高いことから貯蔵・運搬の面で課題が残る。そこで、常温・常圧で液体であり、貯蔵・運搬の面で有利な特徴を有するメタノール (CH_3OH) が、水素エネルギーキャリアの一つとして注目されている[3-5]。メタノールは液体であり、貯蔵・運搬の面で有利な特徴を有することから水素エネルギーキャリアの有力な候補として考えられている。

メタノールの水蒸気改質反応($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$ $\Delta H^0_{298} = 49.4 \text{ kJ mol}^{-1}$)は、固体高分子型燃料電池にオンサイトで水素を供給する反応の一つとして重要である。炭化水素を用いて行う一般的な改質反応が 800°C 近くの熱を必要とするのに対し、メタノール改質は $200\sim 300^\circ\text{C}$ の比較的低温で反応が進行すること、燃料電池の電極に有害な CO の副生が少ないことなどが特徴として挙げられる[6-10]。

一方、燃料電池は現状 1 kW の出力のもので毎分約 10 L の水素量を必要とし、発電効率は 40% 程度となっている[11]。家庭用燃料電池として導入されているエネファームは排熱をお湯として利用することで総合効率は 90% を達成しているが、このような低品位の熱の利用をお湯以外の形で利用することは、容易ではない。

それに対し我々は、首都大学東京の金村研究室と共同で燃料電池の排熱を改質反応に利用し水素を生成し、生成した水素を燃料電池の燃料として利用することが可能な、分散自立型の燃料電池システムの構築を目指している。現在、金村研究室が開発中の新規固体高分子膜を用いた燃料電池は、 150°C 程度での発電が可能であり、従来のものに比べ高品位の排熱の利用が可能である。一方、メタノールの水蒸気改質反応は、十分な水素生成速度を得るために通常 200°C 以上の反応温度を必要とする。そのため、この排熱のみを利用したシステムの構築には、より低温でメタノールから高効率で水素を製造可能な触媒系の構築が不可欠である。

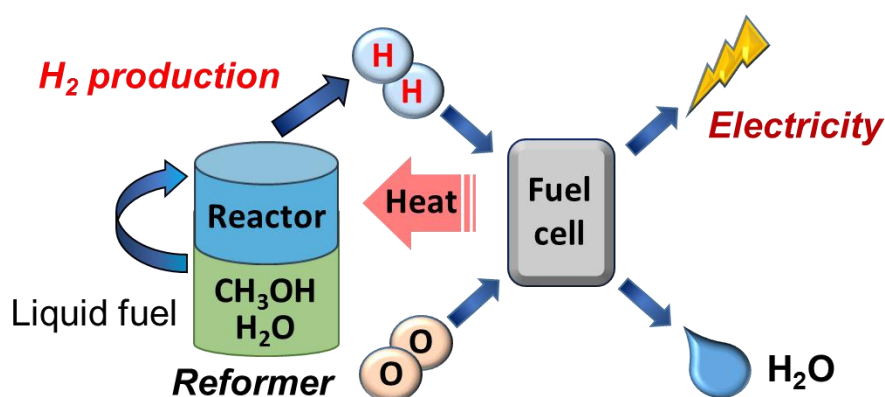


Fig. 1. Self-contained electrical power supply system by combination of PEFC and reformer for hydrogen production

そこで我々は、低温での水素製造法としてメタノールの酸化改質反応に注目した[12-14]。酸化改質反応とは、発熱反応であるメタノールの部分酸化反応($\text{CH}_3\text{OH} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}_2$, $\Delta H_{298}^0 = -185.9 \text{ kJ mol}^{-1}$)[15-16]と吸熱反応である水蒸気改質を組み合わせた反応である。メタノールの酸化改質反応では、部分酸化による発熱を改質反応のエネルギーとして一部利用することで、より小さい外部からの熱供給で、即ちより低温での水素製造が可能になると考えられる。

一方、メタノール水蒸気改質および酸化改質には従来から主に Cu 系触媒や Pd 触媒などが用いられてきた[17-20]。中でも、Cu 系触媒の一つである Cu/ZnO 系触媒はメタノール改質反応において特に高い活性を示すことがわかっている[19-20]。しかし、これらの触媒を通して起こる反応の機構や活性種については現在でも様々な議論があり未だ明確ではない[21-27]。また、Cu/ZnO 系触媒は熱的安定性が低いこと、システムの頻繁な起動停止に対する経時的な性能劣化が大きいことから、温度および雰囲気変動に対する安定性の向上が求められている[28-30]。これに対し、様々な金属などを Cu/ZnO 系触媒に添加することで、現在までも触媒の活性および安定性の向上を目指した研究が数多く行われてきた[31-35]。そこで本研究では高い安定性を備えた Cu 系触媒の開発を目的として、種々の金属を添加した Cu 系触媒について、その活性ならびに安定性を評価した。

具体的な研究内容については、まず初めにメタノールの水蒸気改質反応について、Cu/ZnO 系触媒を共沈法[36-38]により調製し、Cu/Zn 比、 Al_2O_3 や ZrO_2 [39-41]の添加が活性に与える影響について検討を行った。

続いて、活性の高かった触媒に対して 200°C 以下の低温度域で酸化改質を試験し、その効果を検討した。最後に Cu/ZnO 系触媒に Pd, Pt を添加し、酸化改質反応中に酸素の on-off を繰り返し行うことで、雰囲気および温度変動に対する触媒安定性を評価した。

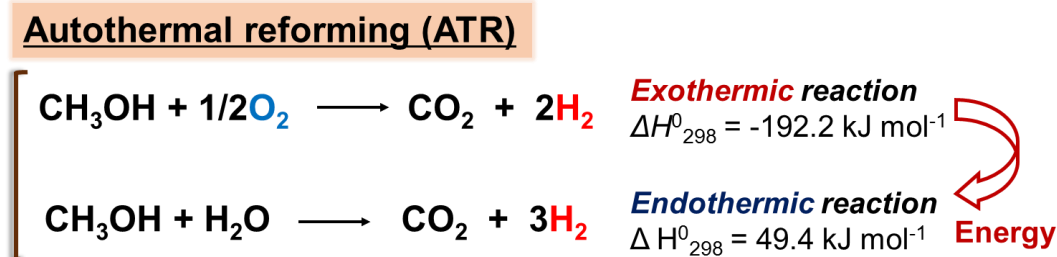


Fig. 2. Autothermal reforming of methanol

2. 実験

2-1. 試薬

試薬名	試薬会社
メタノール	和光純薬工業
硝酸銅(Ⅱ)三水和物	和光純薬工業
硝酸亜鉛(Ⅱ)六水和物	和光純薬工業
硝酸アルミニウム(Ⅲ)	和光純薬工業
硝酸ジルコニル二水和物	和光純薬工業
酢酸パラジウム(Ⅱ)	和光純薬工業
ビス(アセチルアセトナト)白金(Ⅱ)	和光純薬工業
ヘキサクロロパラジウム(Ⅳ)酸アンモニウム	和光純薬工業
塩化パラジウム(Ⅱ)	和光純薬工業
炭酸ナトリウム	和光純薬工業
尿素	和光純薬工業

2-2. 触媒の調製

(a) 共沈法による銅系触媒の調製

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ・ $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を純水に溶かし、0.3 M の金属硝酸塩水溶液を調製した。仕込み金属組成は $\text{Cu/Zn/Al}=45/45/10$ 、 $\text{Cu/Zn/Al/Zr}=40/40/10/10$ (モル比)とし、 Cu/Zn 比を変化させた。攪拌しながら硝酸塩水溶液を 0.3 M の Na_2CO_3 水溶液に滴下した。滴下後、1 時間攪拌を続け、50°C のオイルバスで 20 時間熟成させた。純水で洗浄しながら、遠心分離を行い、沈殿物を回収し 80°C のオーブンで一晩乾燥させた後、300°C で 3 時間焼成した。

(b) 含浸法による銅系触媒への貴金属添加

(i) アセトンに貴金属が 1wt% となるよう $\text{Pt}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ を加え、銅系触媒を加え室温で 2 時間攪拌した。蒸発乾固させ、回収した生成物は 80°C で一晩乾燥させた後、300°C で 3 時間焼成した。

(ii) 純水に貴金属が 1wt% となるよう $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ 、 PdCl_2 を投入し、銅系触媒を加え 80°C で 2 時間攪拌した。蒸発乾固させ、回収した生成物は 80°C で一晩乾燥させた後、300°C で 3 時間焼成した。

(c) 均一沈殿法(*Hp*)による担持銅系触媒の調製[42-43]

(a) と同様の仕込み金属組成で、0.04 M の各金属硝酸塩水溶液に室温で尿素を加えた。オイルバスで混合溶液を 90°C に加熱し、24 時間攪拌を続け、加水分解反応を促進させた。沈殿物は遠心分離で洗浄・回収し、80°C で乾燥させた後、300°C で 3 時間焼成した。以後、均一沈殿法により調製した触媒には接頭語として *Hp*-を用いる。

2-3. 反応装置、反応条件

反応は固定床流通式装置を用いて行った。石英製の反応管に 25-50 mesh に整粒した触媒前駆体を充填し、反応前に 14.3 vol% H_2/N_2 混合ガスを 35 ml min^{-1} 導入し、 300°C で 1 時間水素還元処理を行った。次に、 N_2 30 ml min^{-1} を導入し、所定の反応温度まで降温させた後、水蒸気改質では $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 、酸化的改質では $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{N}_2$ から成る混合ガスを流通させ反応を行った。生成ガスはオンラインのガスクロマトグラフで分析した。生成ガスのうち、 CO および CO_2 に関してはメタナイザーを用いメタン化させた後分析した。本研究で用いた概略図を Fig. 3 に示す。

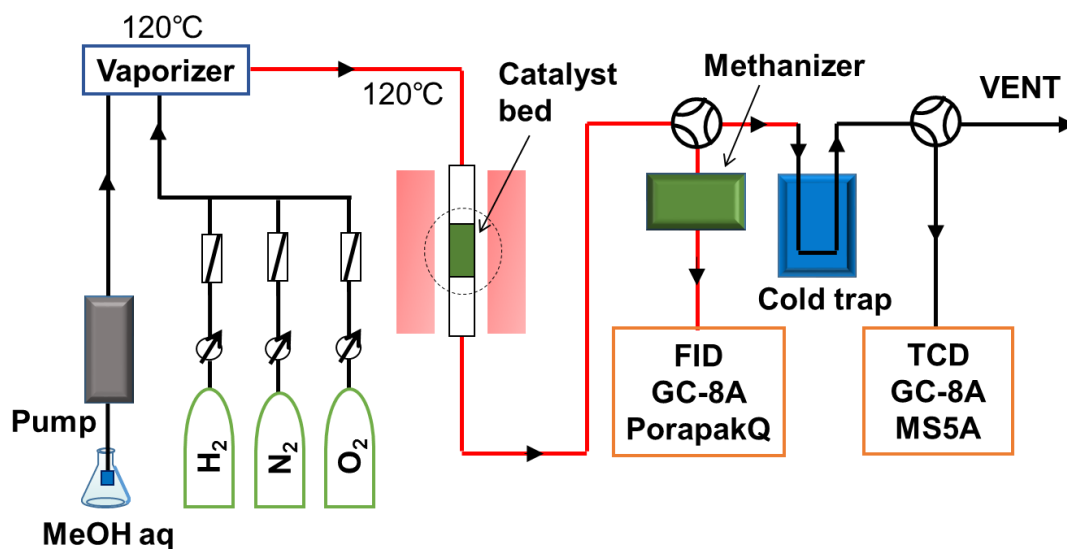
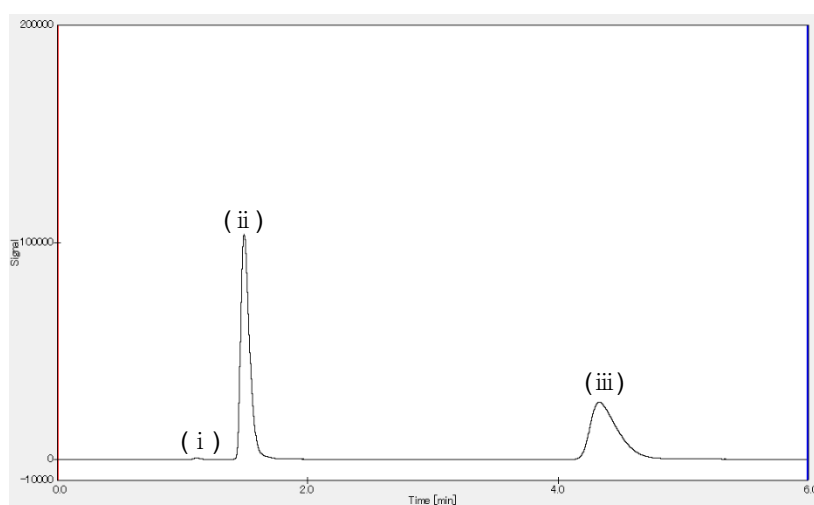


Fig. 3. Reaction system

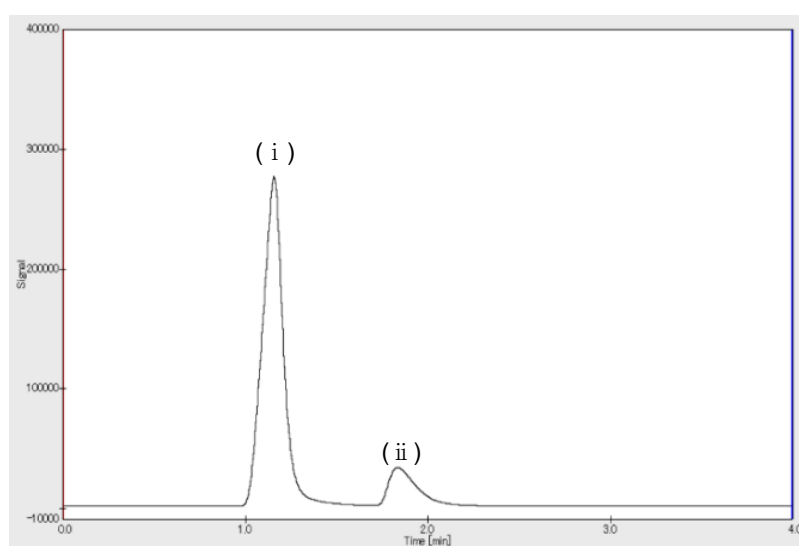
2-4. 分析装置、測定条件

(a) ガスクロマトグラフ

無機ガスについては、島津製作所製の TCD ガスクロマトグラフ(SHIMADZU GC-8A)で分析を行った。カラムには MS-5A(3 m×3 mm I.D.)を用いた。有機ガスについては、島津製作所製の FID ガスクロマトグラフ(SHIMADZU GC-8A)で分析を行った。カラムには Porapack-Q(25 m×0.22 mm I.D., Film : 0.25 μ m)を用いた。分析条件は、TCD ではリファレンス側のキャリアーゲージ圧 (Ar) : 150 kPa、サンプル側のキャリアーゲージ圧 (Ar) : 140 kPa、カラム温度 : 100℃ 一定で分析した。FID ではキャリアーゲージ圧 (N₂) : 110 kPa、カラム温度 : 150℃、空気ゲージ圧 : 20 kPa、H₂ ゲージ圧 : 40 kPa で分析した。



FID ガスクロマトグラフ
(i) CO (ii) CO₂ (iii) CH₃OH



TCD ガスクロマトグラフ
(i) H₂ (ii) N₂

(b) X-Ray Diffraction(XRD)

XRD は Rigaku の全自動多目的水平型 X 線回折装置 Smart Lab を用いて測定した。管電流 40 mA、管電圧 30kV でフィラメントに電圧をかけ、ステップ幅 0.01 deg、測定角度は 10-70 deg、スリットは DS/SS/RS=1/3 deg/1/3 deg/0.3 mm とした。

(c) X 線吸収微細構造分析(XAFS)

Pd K-edge および Au L₃-edge XAFS 測定は、(財) 高輝度光科学研究センター大型放射光施設 Spring-8 のビームライン BL01B1 で行った。このとき分光器として Si(311)の結晶を用いた。吸収スペクトルは Pd K-edge および Cu K-edge のそれぞれのエネルギー範囲を室温下、透過法あるいは蛍光法により測定した。なお Pd K-edge 測定において、Pd 種の濃度が低い場合、19 素子 Ge 検出器を用いた。解析ソフトには REX2000、Athena software、Artemis software を用いた。

(d) N₂O 吸着量測定

N₂O パルス測定は、マイクロトラック・ベル株式会社のガス触媒分析装置パルス BELL CAT- II を用いて、J. W. Evans らの報告[44]を参考に行った。H₂/He (5vol.%)混合ガスを 30 SCCM 流通下で 300℃まで 10 °Cmin⁻¹で昇温後、1 時間保持することで水素還元を行った後、He を導入して室温まで空冷後、90℃に保持した。N₂O/He (5vol.%)混合ガスを 30 SCCM で流通させながら、連続パルスし、N₂O の消費が飽和に達するまで 90℃で反応させた。分析には TCD を用い、感度を LOW の設定にして行った。

(f) H₂-TPR 測定

H₂-TPR 測定はガス吸着量測定装置 BP-2(株式会社大倉理研)を用いて行った。試料を専用セルに導入し、5%Ar/H₂を 30 SCCM で導入し、5°Cmin⁻¹で 400℃まで昇温した。水素消費に起因するピークは TCD にて検出した。

3. 結果

3-1. メタノールの水蒸気改質反応

3-1-1. Cu/Zn 比の影響

まず初めに Cu/ZnO (以後 CZ)を用いて、反応温度 200℃で水蒸気改質反応の活性に対する Cu/Zn 比の影響を検討した結果を示す。

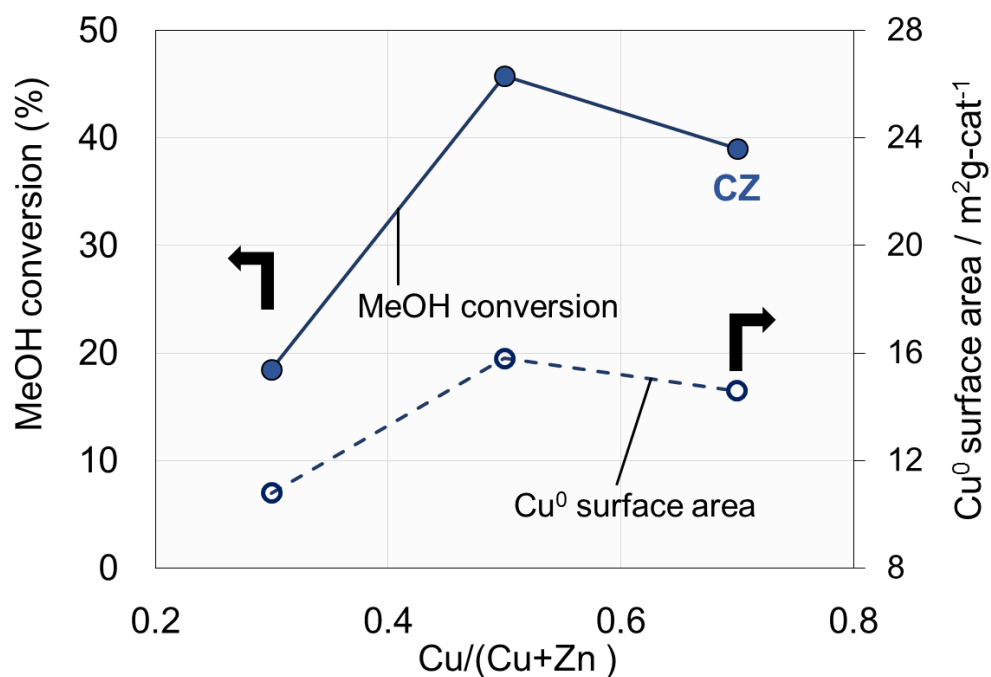


Fig. 4. Effect of Cu/Zn ratio on activity for steam reforming of methanol

H₂O/CH₃OH/N₂=12/10/30 ml min⁻¹

Catalyst : 200 mg

Reaction temperature : 200℃

水蒸気改質に対して CZ は Cu/(Cu+Zn)=0.5 つまり Cu/Zn=50/50 のところで最も高い MeOH 転化率を示した。また、MeOH 転化率は、N₂O パルスにより算出した触媒上の Cu の表面と相関性があり、表面積が大きいほど高い活性を示す傾向が見られた。

そこで、以後、Cu/Zn=50/50 のものを選択し、検討を行った。

3-1-2. Al_2O_3 および ZrO_2 添加の影響

次に同様の条件で水蒸気改質に対し、 Al_2O_3 および ZrO_2 の添加効果について検討した結果を示す。

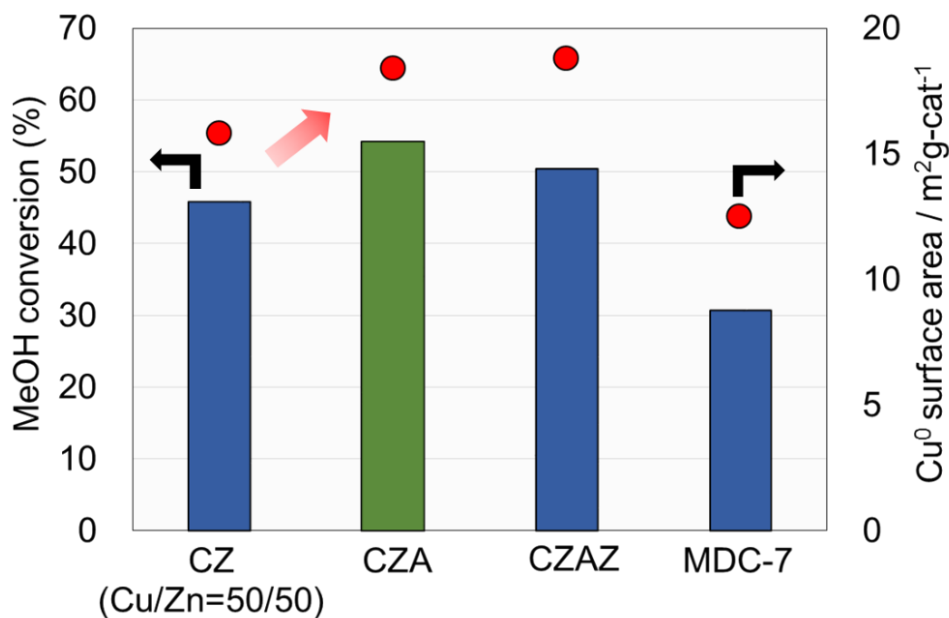


Fig.5. Effect of Al_2O_3 and ZrO_2 on activity for steam reforming of methanol

$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{N}_2=12/10/30 \text{ ml min}^{-1}$

Catalyst : 200 mg

Reaction temperature : 200°C

CZ に対し Al_2O_3 を添加することで活性の向上が見られた。これは先程述べたように赤丸で示した金属 Cu 表面積が増加したことによるものだと考えられる。 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (以後 CZA)に対しさらに ZrO_2 を添加した $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ では同程度の金属 Cu 表面積を有するものの顕著な活性の向上は見られなかった。また同じく $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる工業用触媒 MDC-7 と比較しても CZA は高い活性を示した。

3-1-3. XRD

次に各触媒の還元後の XRD パターンを示す。還元は反応前の工程と同様に 14.3 vol% H₂/N₂ 混合ガスを 35 ml min⁻¹ 導入し、300℃で 1 時間水素還元処理を行った。

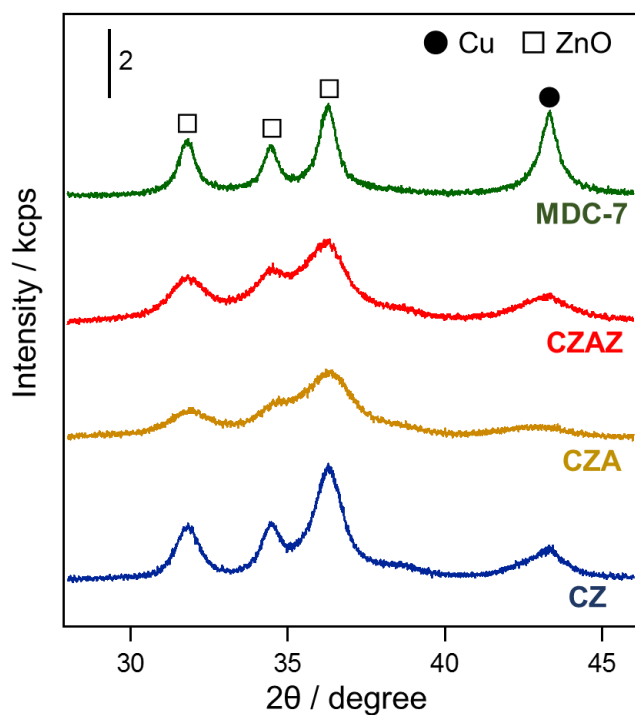


Table1. Cu crystallite diameter

Catalyst	Crystallite diameter/nm
MDC-7	14.0
CZAZ	6.5
CZA	5.1
CZ	7.2

Fig.6. XRD patterns of Cu/Zn-based catalysts after reduction

還元後の各触媒はいずれも Cu および ZnO 由来の回折線が観察された。CZ に対し相対的に高い活性を示した CZA や CZAZ ではよりブロードな金属 Cu 由来の回折線が観察された。黒丸で示した Cu(111)由来の回折線からシェラー式を用いて Cu の結晶子径を算出した(Table.1)。これらの値と 3-1-2.で示した結果との比較から、小さい Cu の結晶子径を持つ触媒の方がメタノール改質に有効であると考えられる。

3-2. メタノールの酸化的改質反応（温度制御：反応温度）

Cu/ZnO, Cu/ZnO/Al₂O₃ を用いて MeOH/H₂O/O₂/N₂ ml min⁻¹=10/12/3/30 の条件で酸化的改質(ATR)を行った。酸素供給なしの条件時(SR : MeOH/H₂O/O₂/N₂ ml min⁻¹=10/12/3/30)と比較した結果(反応温度 200℃)を下図に示す。

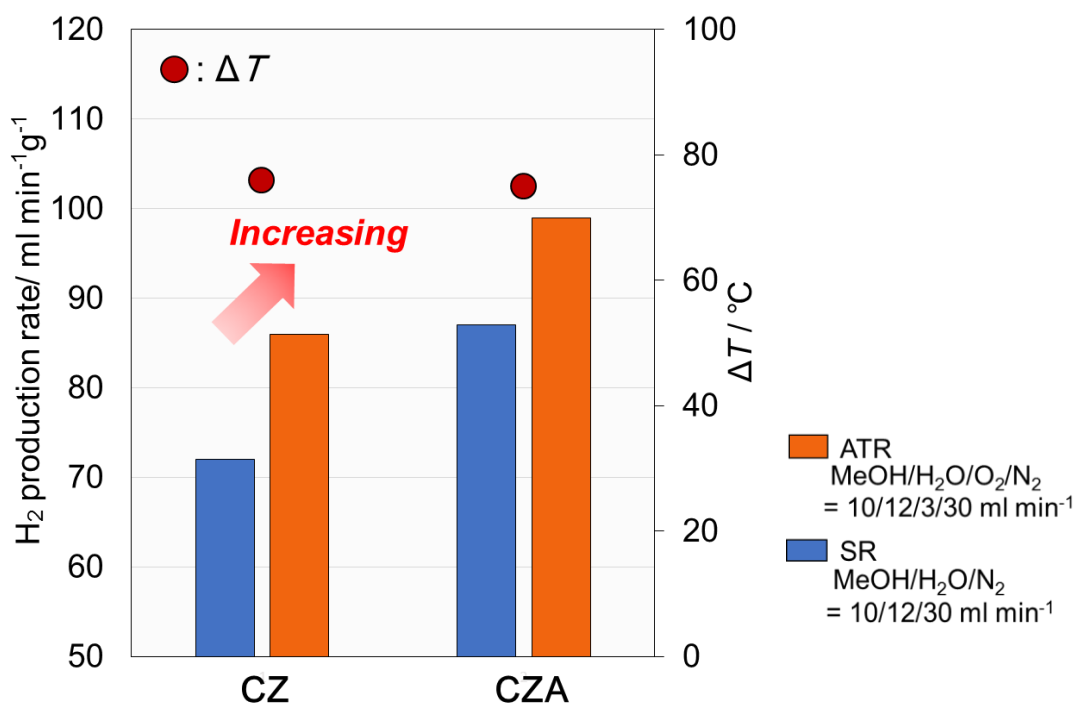


Fig.7. H₂ production rate in SR and ATR at 200℃

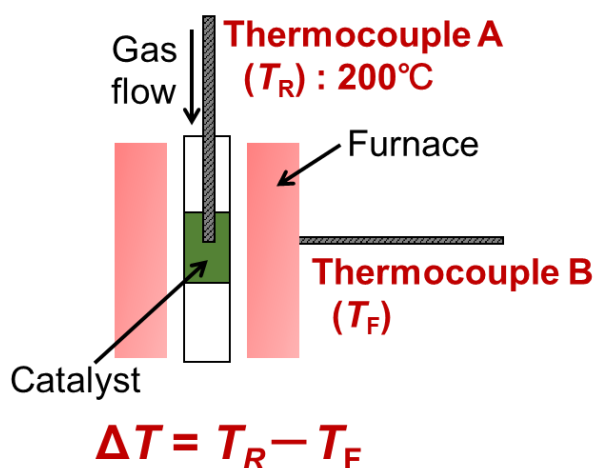
Catalyst : 200 mg

Reaction temperature : 200℃

結果、いずれの触媒についても酸化的改質による水素生成速度の向上が見られた。また最も高い活性は水蒸気改質の時と同様に CZA において得られたことから、酸化的改質においても Cu 表面積が大きく Cu 結晶子径が小さい触媒の方が有効であると考えられる。

また、このとき右図のように熱電対 A で触媒層中心の温度(反応温度: T_R)を測ると同時に、熱電対 B を用いて外部電気炉の温度(電気炉温度: T_F)をモニタリングしている。ここでは T_R を 200℃で固定し酸化的改質を行っているが、その時の T_F との温度差を ΔT とすると、Fig.6 に赤丸で示す様に、いずれの触媒においても約 70 ℃となった。これは、酸化的改質では、外部からのより少ない熱供給

で、同条件での水蒸気改質と比較し、より高い水素生成速度が得られていることを示している。この結果は、より低温でのメタノールからの水素生成の可能性を示していると考えられる。



3-3. メタノールの酸化的改質反応（温度制御：外部電気炉温度）

3-3-1. 水蒸気改質と酸化的改質の比較

200℃以下の各電気炉温度において、CZA を用い、水蒸気改質と酸化的改質の水素生成速度を比較した。また、これ以降は触媒量を 100 mg に減らし、全流量も大きくすることで厳しい条件を設定した。

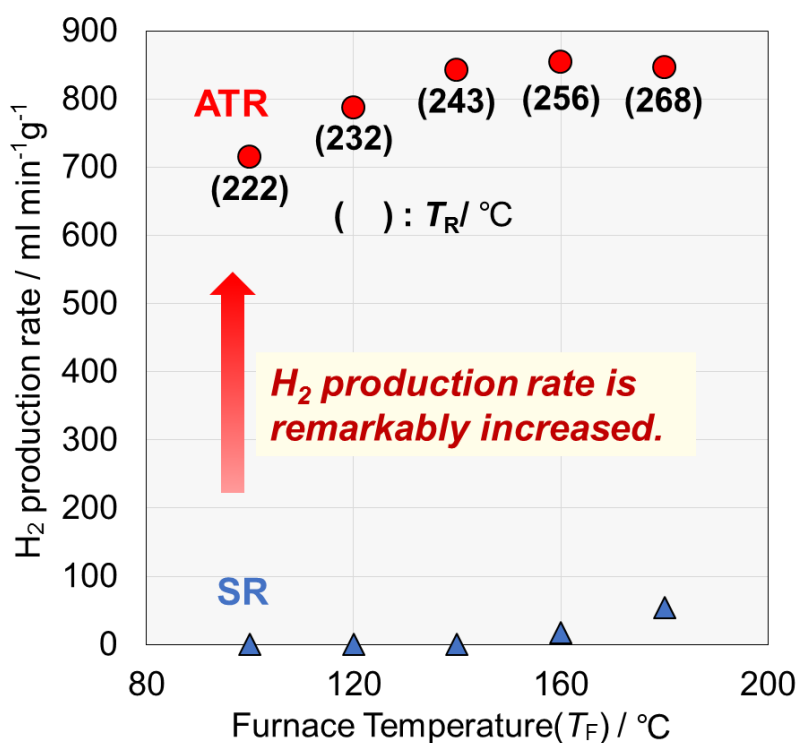


Fig. 8. H_2 production rate in ATR and SR

Catalyst : 100 mg

ATR : $H_2O/CH_3OH/O_2/N_2=36/30/10/30\ ml\ min^{-1}$

SR : $H_2O/CH_3OH/N_2=36/30/40\ ml\ min^{-1}$

外部温度が 200℃以下の低い温度域において酸化的改質では水蒸気改質を大幅に上回る水素生成速度が確認された。例えば外部温度が 140℃の時、水蒸気改質では水素生成速度がほとんど 0 だったのに対し、酸化的改質では約 $850\ ml\ min^{-1}\ g^{-1}$ と十分な水素生成速度が得られている。また、このとき反応温度は、各電気炉温度に対し 100℃程度上昇していた。これは発熱反応であるメタノール部分酸化反応が進行したためであり、これに伴い生じた熱が吸熱反応である水蒸気改質に利用されたことで高い水素生成速度が得られたことを示している。

3-4. 酸素 on-off 反応：貴金属以外の添加物および調製法の影響

3-4-1. 酸素 on-off 反応の手順

燃料電池では頻繁な起動停止運転に伴い、温度および雰囲気変動の繰り返しが想定される。そこで、ここでは酸化的改質中に酸素 on-off を繰り返すことで、温度および雰囲気変動に対する触媒安定性を評価した。

以下に酸素 on-off 反応の具体的な操作を示す。

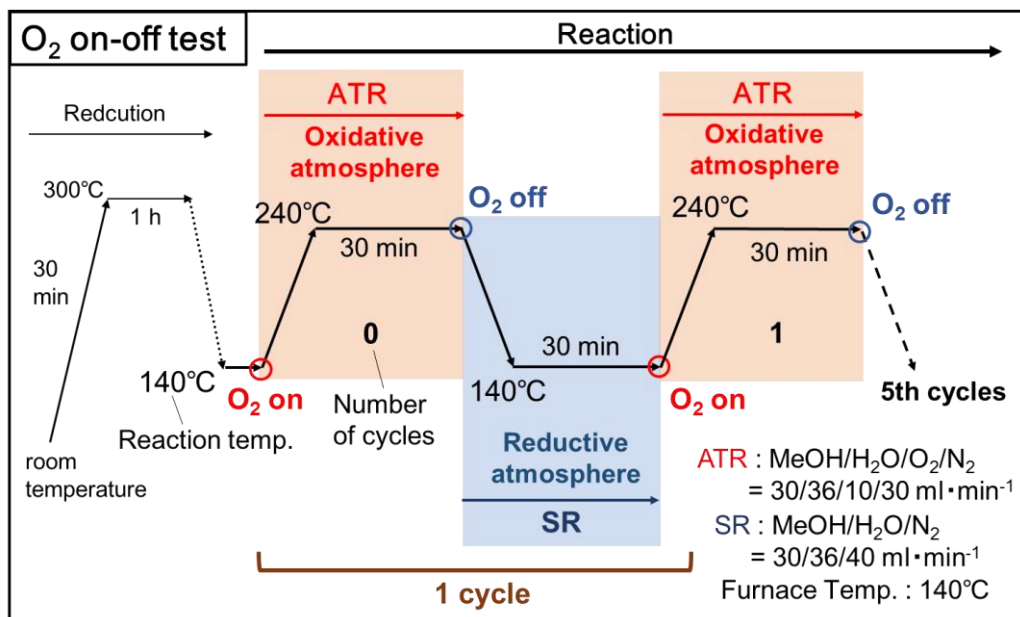


Fig. 9. Scheme of O₂ on-off test

電気炉温度を 140°C に固定し、初めに図に示す条件で酸化的改質を行い、30 分毎に酸素の on-off を繰り返した。on-off を繰り返すと、図のように酸化的・還元的雰囲気の変動および 100°C ほどの反応温度の変動が生じる。このように on-off を 1 回ずつ行ったところまでを 1 サイクルとして、これを 5 回繰り返すことで触媒安定性を評価した。また図に示す番号を on-off サイクルの番号とし、触媒活性は番号、つまり各酸素 on 時のものを評価した。

3-4-2. 反応結果

酸素 on-off 反応に対する安定性に対し、まずは貴金属以外の添加物の影響を調べた。
下に酸素 on-off 反応における水素生成速度の変化を示す。

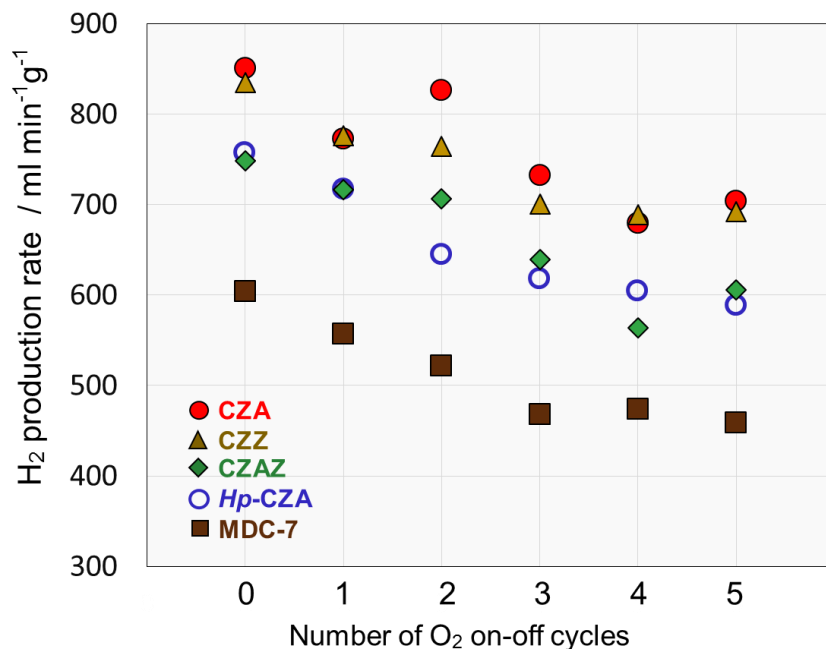


Fig. 10. H₂ production rate in O₂ on-off test

Catalyst : 100 mg

Furnace temperature : 140°C

ATR(O₂ on) : H₂O/CH₃OH/O₂/N₂=36/30/10/30 ml min⁻¹

SR(O₂ off) : H₂O/CH₃OH/N₂=36/30/30 ml min⁻¹

CZZ は Cu/ZnO/ZrO₂、Hp-CZA は均一沈殿法により調製した CZA を表している。酸化
的改質中に酸素の on-off を繰り返すことで、いずれの触媒も水素生成速度が低下し、劣
化を示した。最も高い初期活性および安定性は CZA で得られたが、酸素 on-off 反応に
対する安定性、即ち温度および雰囲気変動に対する安定性は改善の余地があるといえる。

3-4-3. XRD

酸素 on-off 反応前後の触媒についての XRD パターンを示す。

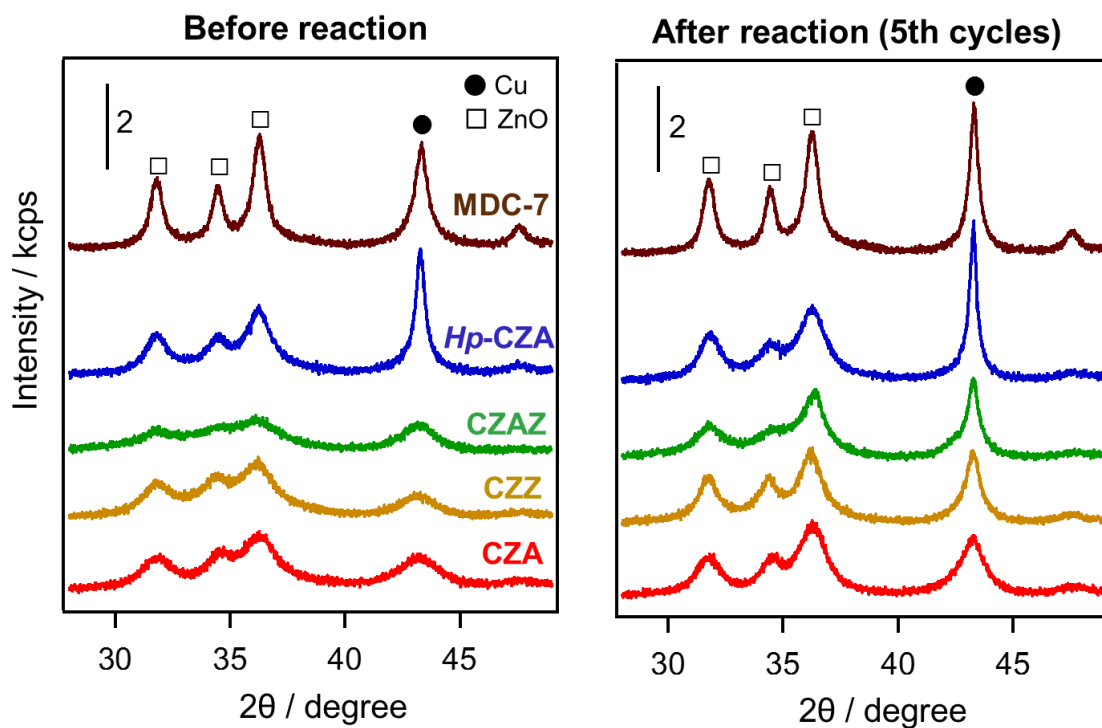


Fig. 11. XRD patterns of the catalyst

酸化的改質中に酸素の on-off を繰り返すことで、いずれの触媒も Cu 由来の回折線が鋭く変化した。このことから酸素 on-off 反応における水素生成速度の低下は、反応中の温度あるいは雰囲気の変動により Cu 結晶子が成長したためだと考えられる。

3-5. 酸素 on-off 反応：貴金属添加の影響

3-5-1. 反応結果

次に 3-4.と同様の手順で酸素 on-off 反応を行い、CZA への貴金属添加が安定性に及ぼす効果について検討した。

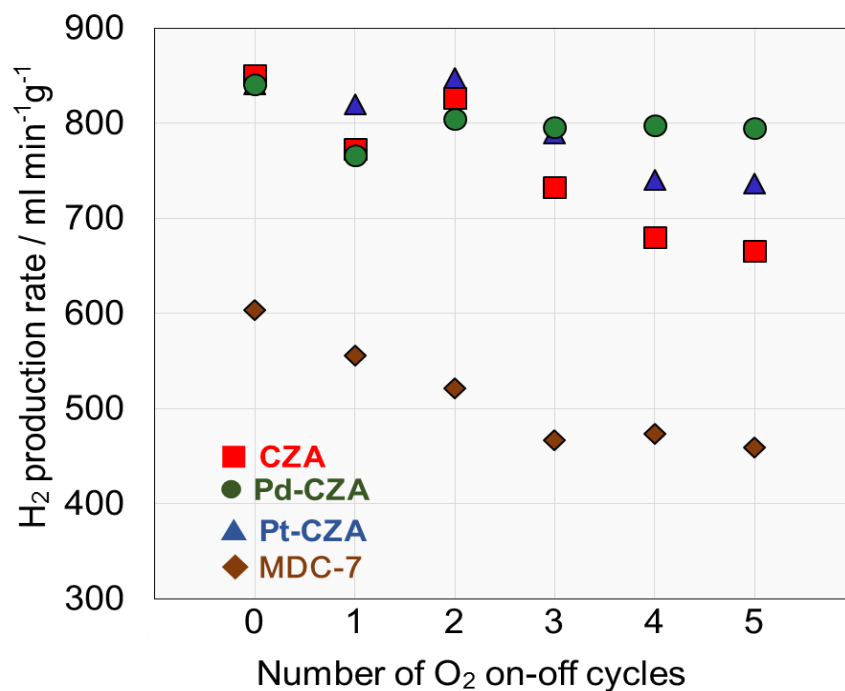


Fig. 12. H₂ production rate in O₂ on-off test

Catalyst : 100 mg

Furnace temperature : 140°C

ATR(O₂ on) : H₂O/CH₃OH/O₂/N₂=36/30/10/30 ml min⁻¹

SR(O₂ off) : H₂O/CH₃OH/N₂=36/30/30 ml min⁻¹

触媒安定性に対する貴金属添加の効果を検討した結果、反応中に酸素の on-off の反応を繰り返すことで CZA は水素生成速度が低下し劣化を示したのに対し、少量の Pd を添加した Pd-CZA は水素生成速度を保持した。また同様に Pt-CZA も CZA と比較し高い安定性を示したが、Pd-CZA には及ばなかった。

MDC-7 と比較しても Pd-CZA は高い活性および安定性を示した。

3-5-2. XRD

初めに酸素 on-off 反応前後での各触媒の XRD パターンを示す。反応前の各触媒は 3-2-3.と同様に還元処理を行っている。

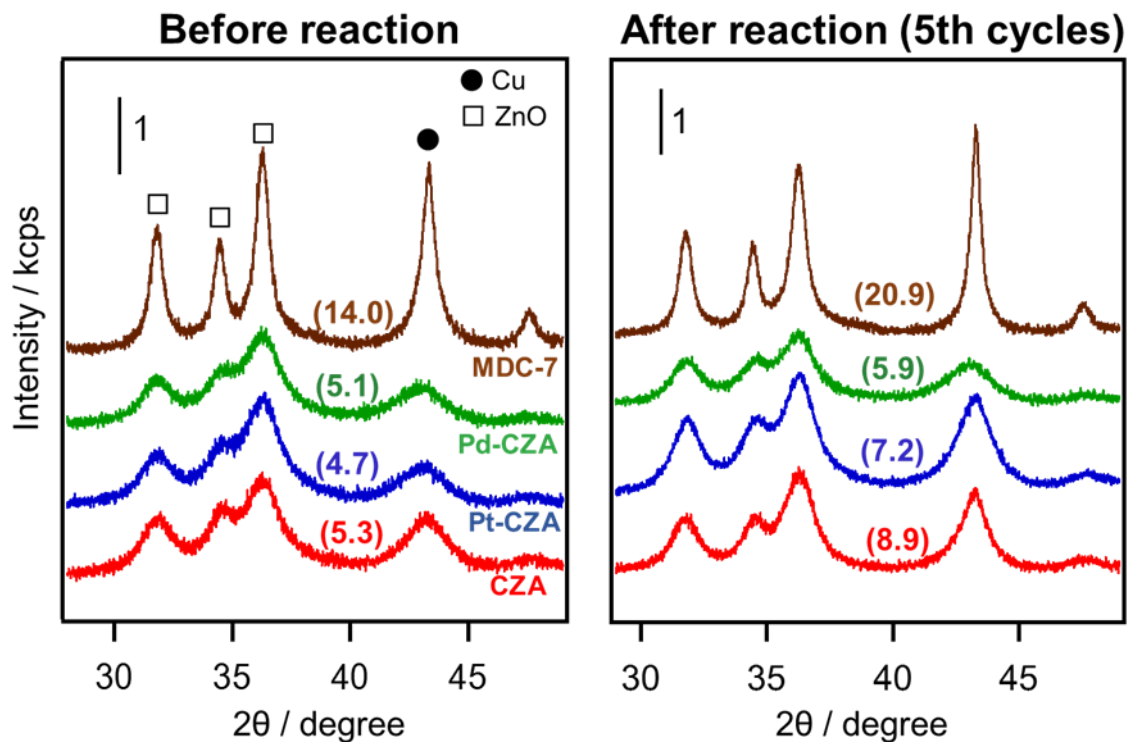


Fig. 13. XRD patterns of the catalysts

反応中に酸素の on-off を繰り返すことで、ほとんどの触媒が Cu 由来の回折線が鋭く変化した。()の数値は Cu の結晶子径を示している。最も高い安定性を示した Pd-CZA では反応前後で金属 Cu 由来の回折線に変化がほとんど見られず、その他の触媒と比較しても反応後にブロードなままで、結晶子の成長がほとんど起きていないことがわかる。このことから CZA への Pd 添加は、酸素 on-off 反応中の結晶子成長を抑制する効果があることが示された。

3-5-3. N₂O パルス測定

続いて、N₂O パルスにより CZA および Pd-CZA の金属 Cu 表面積を算出した。

3-4-4.の酸素 on-off 反応における水素生成速度を棒グラフ、算出した各触媒の金属 Cu 表面積を丸で図に示した。

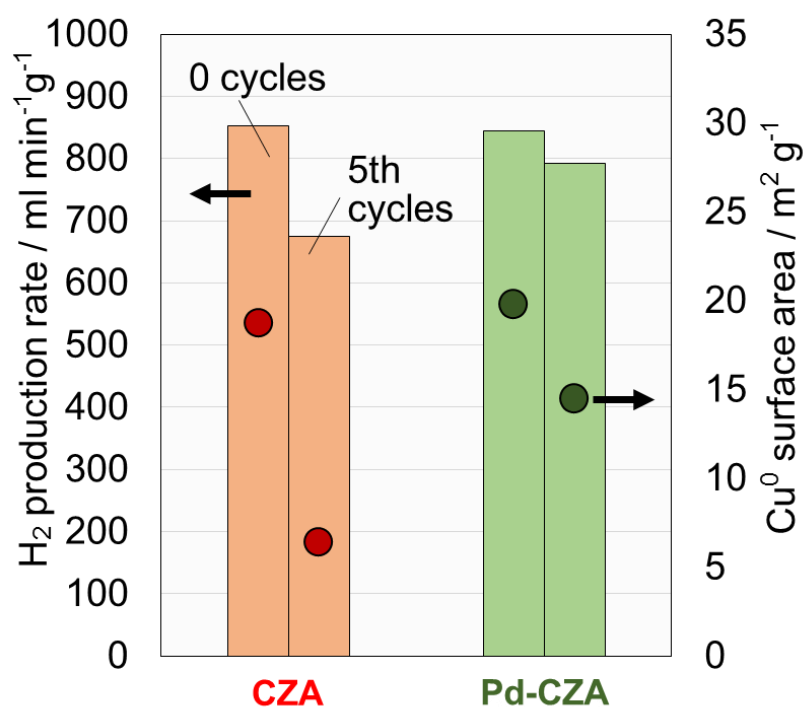


Fig. 14. Cu⁰ surface area of the catalysts

酸素 on-off サイクルの繰り返しで水素生成速度が低下した CZA は、同時に極端に銅の表面積が低下したのに対し、高い安定性を示した Pd-CZA では反応前後でその低下率が抑えられるという結果になった。

一般に改質反応における銅系触媒は、金属 Cu 表面積が大きいほど高い活性を示す傾向にあるとされている。従って、Pd の添加による Cu 粒子の凝集抑制効果が Pd-CZA の高い安定性につながったと考えられる。

3-5-4. Cu K-edge XANES

酸素 on-off 反応における反応前後の Pd および Cu の状態を調べるために CZA、Pd-CZA 各触媒に対して XAFS 測定をおこなった。

まず初めに Cu-K edge から Cu の状態を解析した。各触媒の XANES スペクトルを示す。

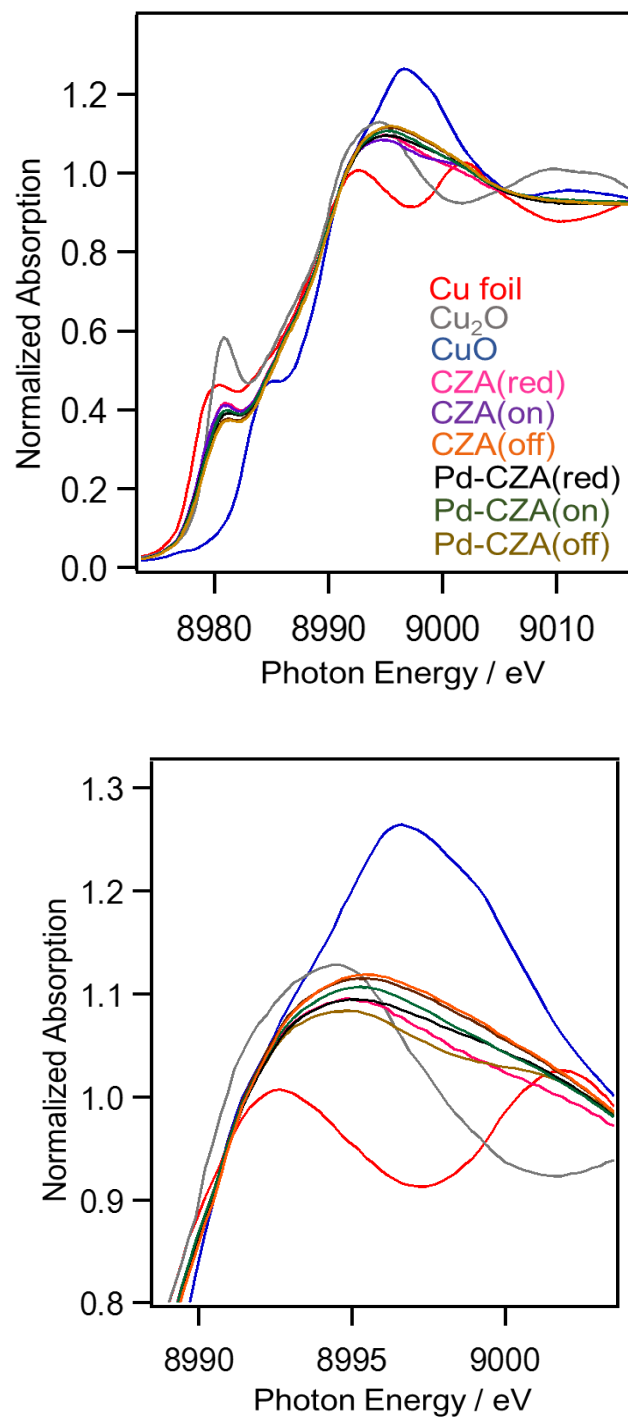


Fig. 15. Cu K-edge XANES spectra

図中の(red)は還元後、(on), (off)はそれぞれ酸素 on-off 反応の 5 サイクル目において酸素 on 時で取りだしたものの、off 時のものを表している。図より、還元後および反応後の CZA, Pd-CZA はほとんど同じスペクトルの傾向を示しており、ホワイトライン強度の高さから Cu は 1 価の状態が存在しているものが多く存在すると予想された。

Pre edge ピークを微分した図を以下に示す。

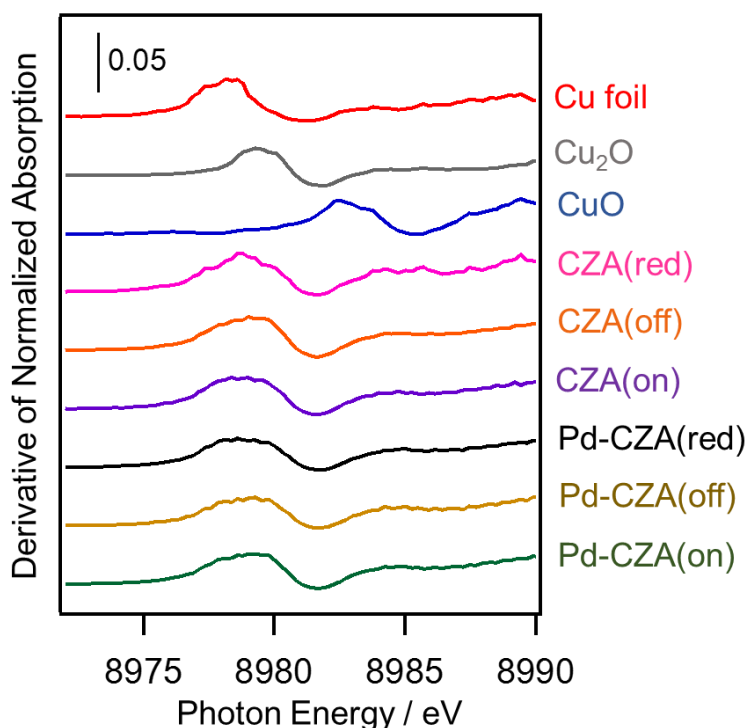


Fig. 16. Derivative of Normalized absorption

図より、いずれの触媒においても Cu foil, Cu₂O 両方に由来するピークが観察された。このことから還元、反応後に関わらず各触媒では Cu は 0 価と 1 価の状態が混在していると考えられる。これまでの結果より、金属 Cu 表面積と活性との間には明確な正の相関性が見られていることから、0 価の Cu が活性点として働いている可能性は非常に高い。一方、XANES の結果より 1 価の Cu も活性点として反応に寄与している可能性があることが示唆された。

3-5-5. Pd K-edge XANES

次に Pd-K edge から Pd の状態を解析した。各触媒の XANES スペクトルを示す。

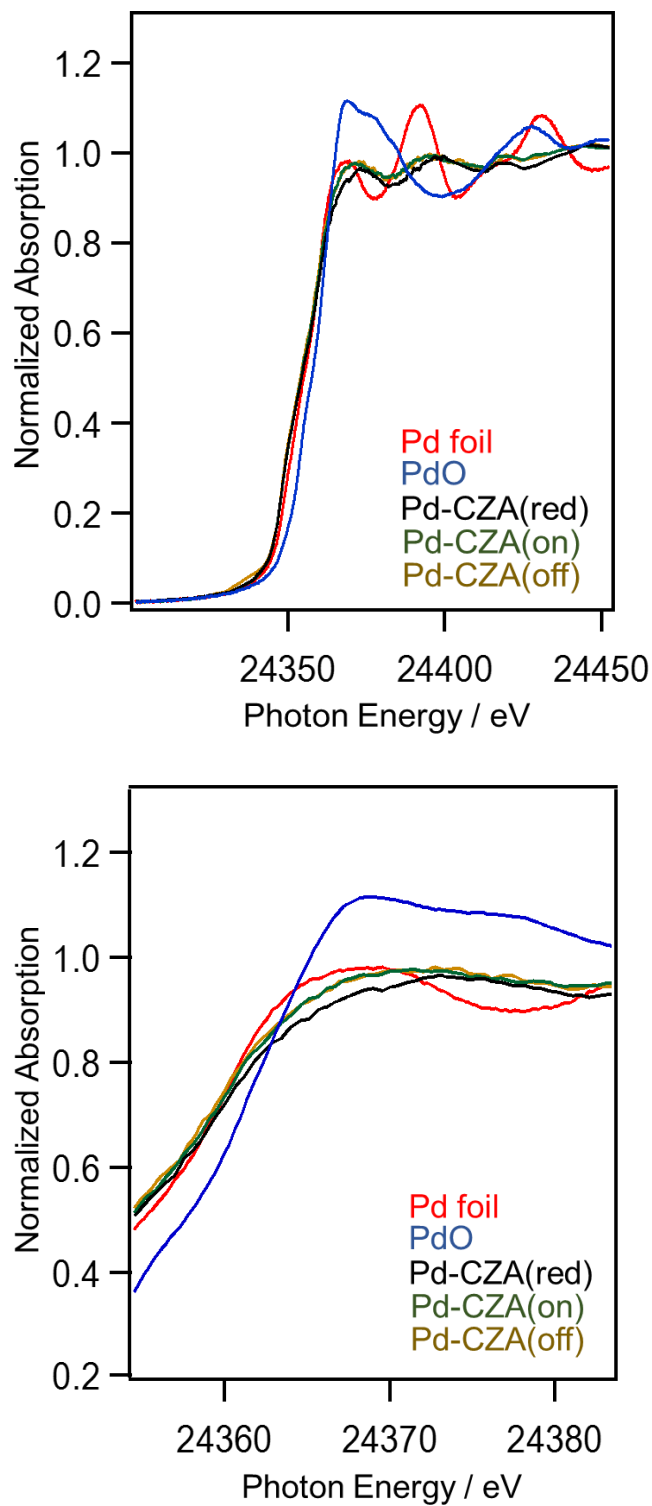


Fig. 17. Pd K-edge XANES spectra

図のホワイトライン強度の高さから、還元後および酸素 on-off 反応後の Pd-CZA では、Pd はともに 0 価の状態が存在しており、反応後の価数の変化は見られなかった。

しかし、還元後の Pd-CZA に比べ on-off を繰り返した後の触媒では、わずかながらホワイトライン強度が高くなっていることから、価数は変わらずとも触媒構造に変化が生じたことが予測できる。

3-5-6. Pd K-edge EXAFS

そこで次に Pd K-edge からの EXAFS スペクトルを示す。

下図は EXAFS スペクトルをフーリエ変換したものであり、Pd を中心とする 1 次元の動径構造関数になる。

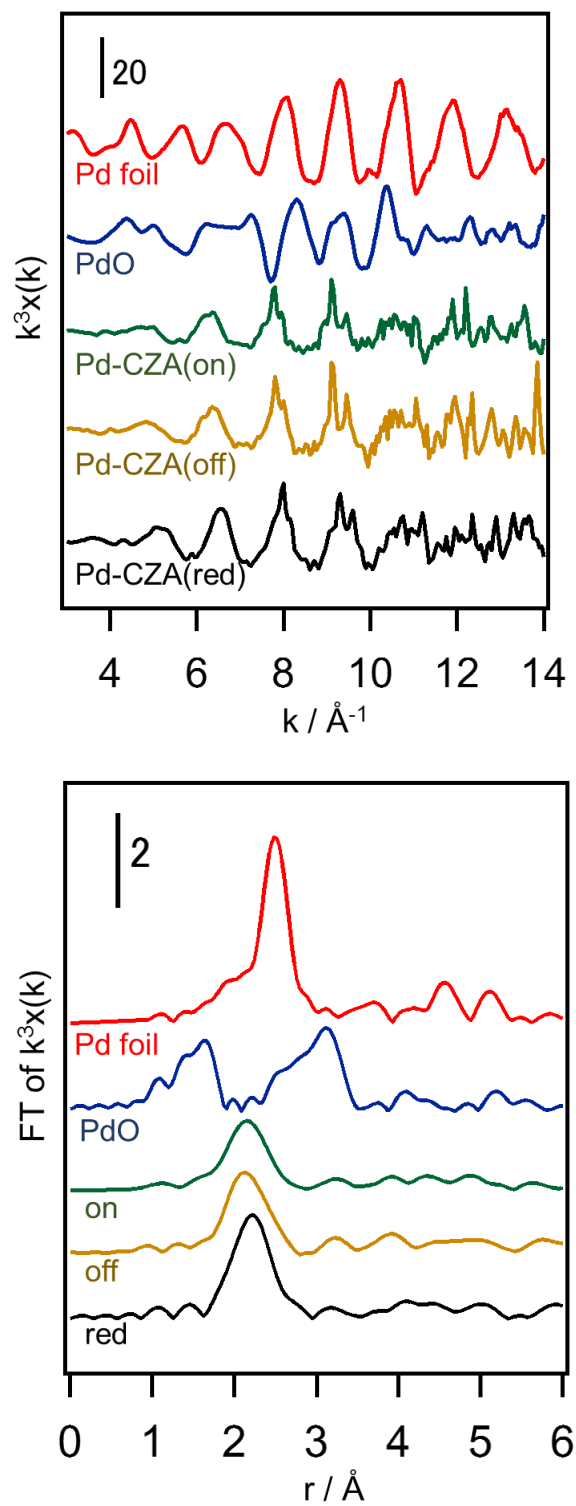
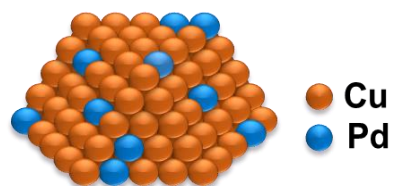


Fig. 18. Pd K-edge XANES

Pd-CZA におけるピークは反応前後とも Pd-Pd 結合に由来するものとは異なる、結合距離の短い位置に現れていることがわかる。このピークのカーブフィッティング解析から下の表に示すように、Pd-Pd 結合と Pd-Cu 結合が存在することがわかった。このことから Pd-CZA 上の Pd は Cu と合金を形成し下に示すような粒子として存在していると考えられる。また反応前と比較し、反応後では Pd-Cu 結合が減少し Pd-Pd 結合が増加していることがわかる。3-5-6.に示した Pd の XANES スペクトルが反応前後で電子不足な方向にシフトしているのは、Pd-Cu 結合の減少により、Cu からの電子供与の割合も減少したためだと考えられる。

Table. 2. Pd K-edge XANES

catalyst	Pd/Cu (molar ratio)	bond	C.N.
Pd-CZA (red)	1/65	Pd-Cu	6.3
		Pd-Pd	0.8
Pd-CZA (on)	1/65	Pd-Cu	5.4
		Pd-Pd	2.1
Pd-CZA (off)	1/65	Pd-Cu	5.6
		Pd-Pd	2.4



CuPd alloy model

3-5-7. H₂-TPR

続いて CZA および Pd-CZA の H₂-TPR の結果を示す。

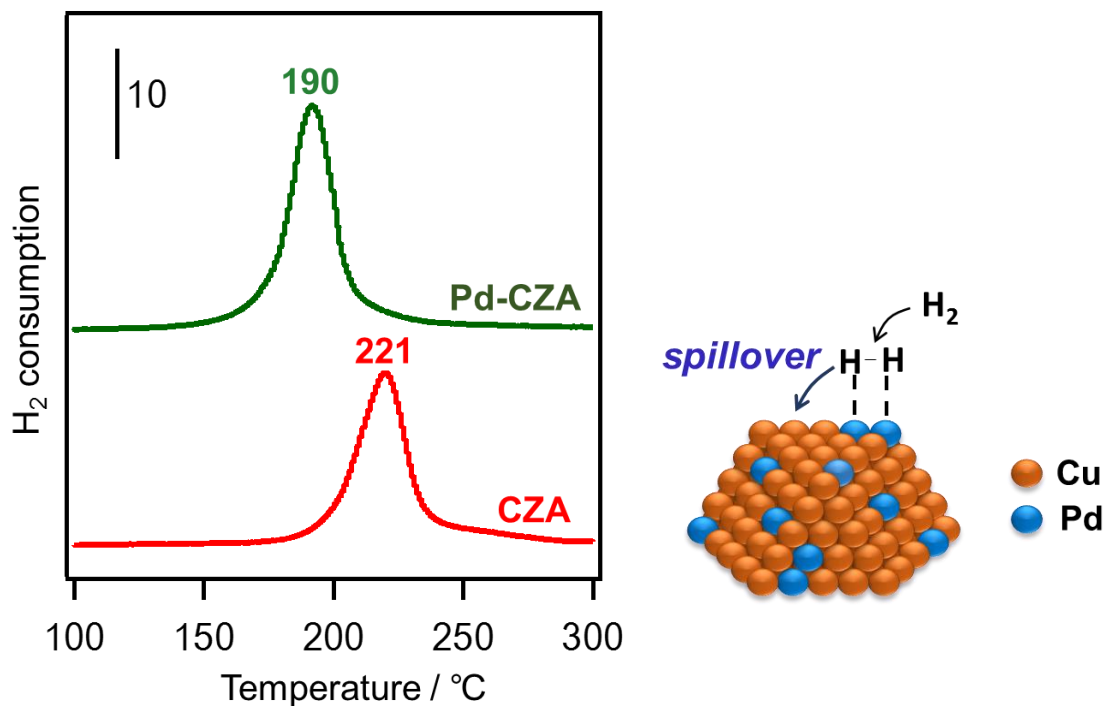


Fig. 19. H₂-TPR of the catalysts

図に示すように少量の Pd 添加により、CZA と比較し CuO の還元起因する低温側での水素消費量が増加した。これは Pd 上で水素の解離吸着が容易に起こり、CuO に流れることで CuO の還元を促進したためだと考えられる[45-47]。

また、スペクトルから各触媒の水素消費量を求めた。仕込みの Cu 量は 6.35 mmol g⁻¹ であるため、前処理条件(300°C, 1 h)では、表の値より各触媒はバルクまで完全に還元された状態であると考えられる。

Table.3. H₂ consumption of the catalysts

Catalyst	H ₂ consumption / mmol g ⁻¹
Pd-CZA	6.52
CZA	6.03

この結果から考察した Pd 添加による Cu 粒子の凝集抑制のメカニズムを示す。
酸素 on-off 反応では酸化的・還元的雰囲気の変動に伴い、Cu 粒子の一部が酸化と還元を繰り返していると想定される。H₂-TPR の結果より CZA への Pd 添加は、還元的雰囲気への移行時に起こる、CuO の再還元時の温度を低下させる働きがあると推測できる。一般的に Cu は、高温域で還元が起こるほど凝集が起こりやすいと言われているため [48]、Pd 添加によって再還元時の温度が低下したことが、Cu 粒子凝集の抑制効果につながったと考えられる。

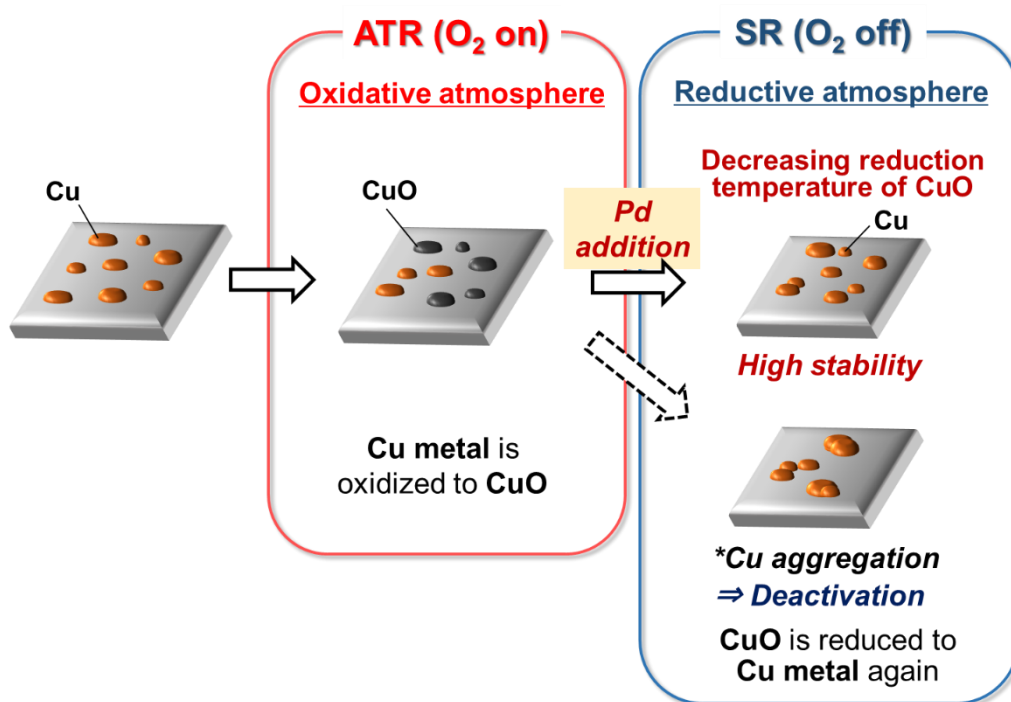


Fig. 20. Inhibition of Cu aggregation

3-5-8. Pd 前駆体の検討

これまでの結果から Pd-CZA が酸素 on-off 反応に対して高い安定性を示すことがわかった。そこでここでは Pd の前駆体が活性および安定性に与える影響について検討した。今回用いた前駆体は①Pd(CH₃COO)₂, ②(NH₄)₂PdCl₄, ③PdCl₂ である。以下に結果を示す。

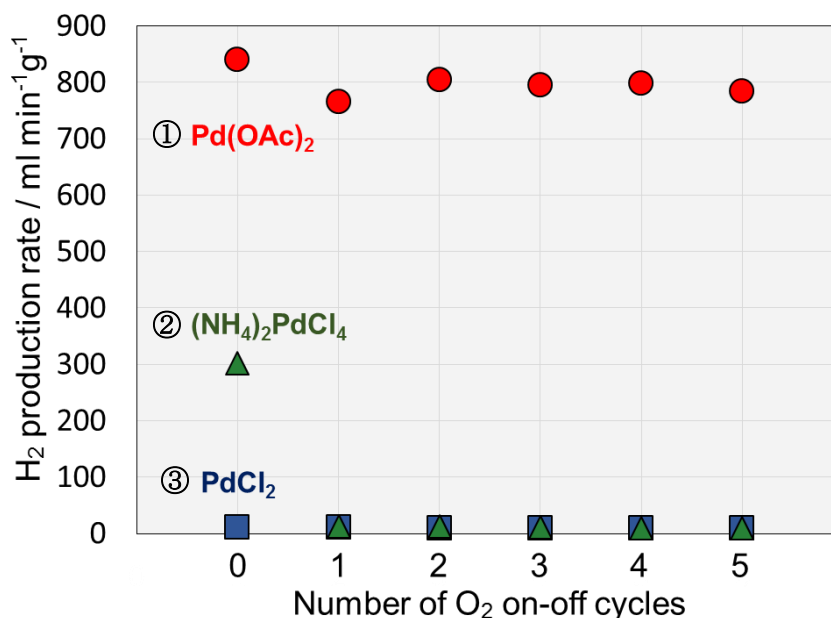


Fig. 21. H₂ production rate in O₂ on-off test

Catalyst : 100 mg

Furnace temperature : 140°C

ATR(O₂ on) : H₂O/CH₃OH/O₂/N₂=36/30/10/30 ml min⁻¹

SR(O₂ off) : H₂O/CH₃OH/N₂=36/30/30 ml min⁻¹

図より、②,③を前駆体として用いた場合、いずれの場合も①と比較し、大幅な活性低下が見られた。②は初期こそ水素生成が確認されたものの2回目のサイクルの時点ですでに不活性となり、③は初期の段階から不活性であった。

次に反応前後での XRD パターンを示す。

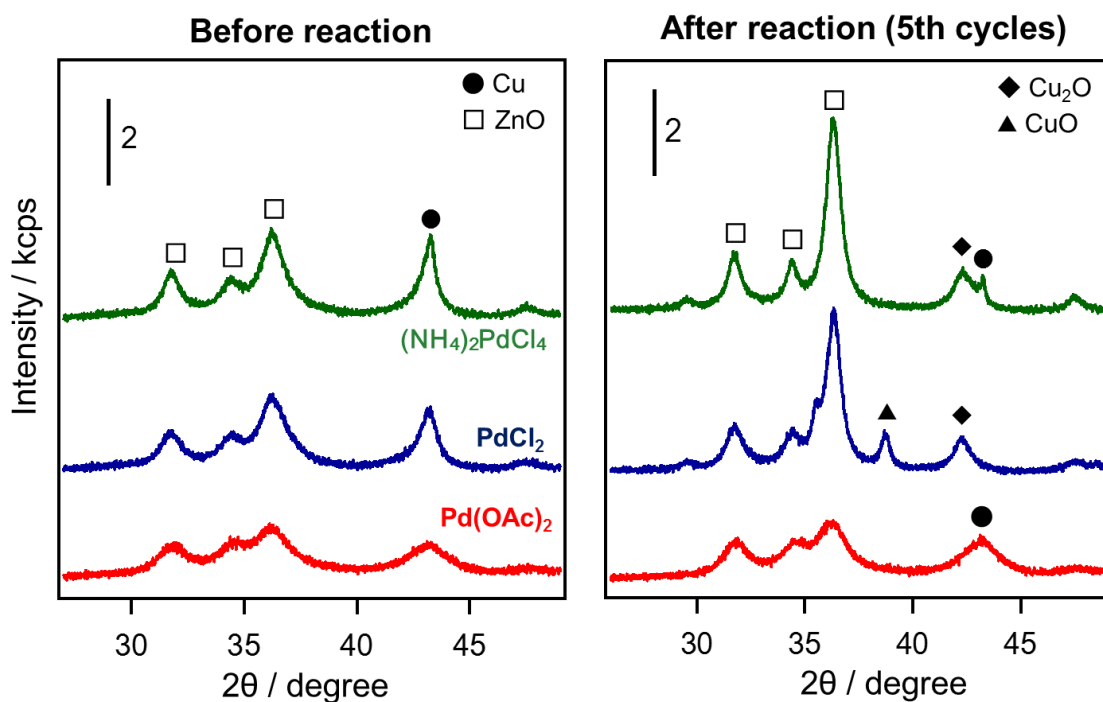


Fig. 22. XRD patterns of the catalysts

反応前はいずれの前駆体でも Cu 由来の回折線が確認されたが、①が最も緩やかなものであった。反応後は①がほとんど変化していないのに対し、②,③は一部 Cu 由来の回折線も観察されるが、ほとんどが Cu₂O および CuO へと酸化されていることがわかる。これらのことから②,③を用いた場合、Cu がすぐに酸化されてしまい、不活性となったと考えられる。

以上のことから、これ以降も Pd は前駆体として Pd(CH₃COO)₂ を用いて検討していく。

3-6. 長時間反応

3-6-1. 反応結果

続いて酸化的改質において 24 時間の経時変化をとることで触媒安定性を評価した。

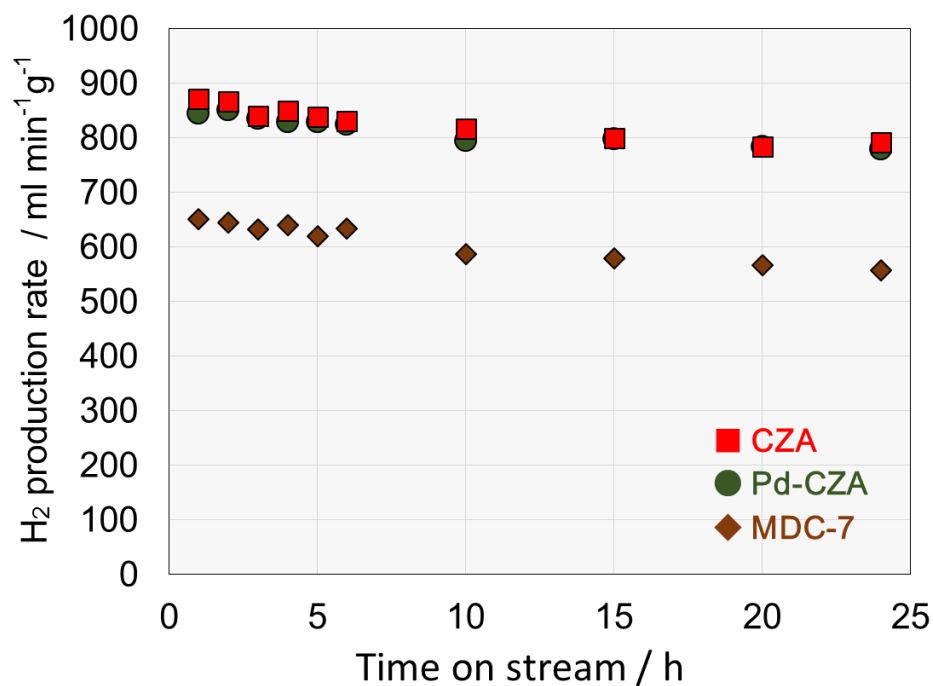


Fig. 23. H₂ production rate in ATR
Catalyst : 100 mg
Furnace temperature : 140°C
H₂O/CH₃OH/O₂/N₂=36/30/10/30 ml min⁻¹

外部温度を 140°C で固定し、酸化的改質反応を 24 時間行った結果、CZA, Pd-CZA はともに高い安定性を示し、酸素 on-off 反応の際とは異なり、触媒間で大きな差は見られなかった。このことから酸化的改質において触媒劣化の大きな原因となりうるのは、温度および雰囲気の変動であることが予想される。

3-6-2. XRD

反応前後の XRD パターンを示す。

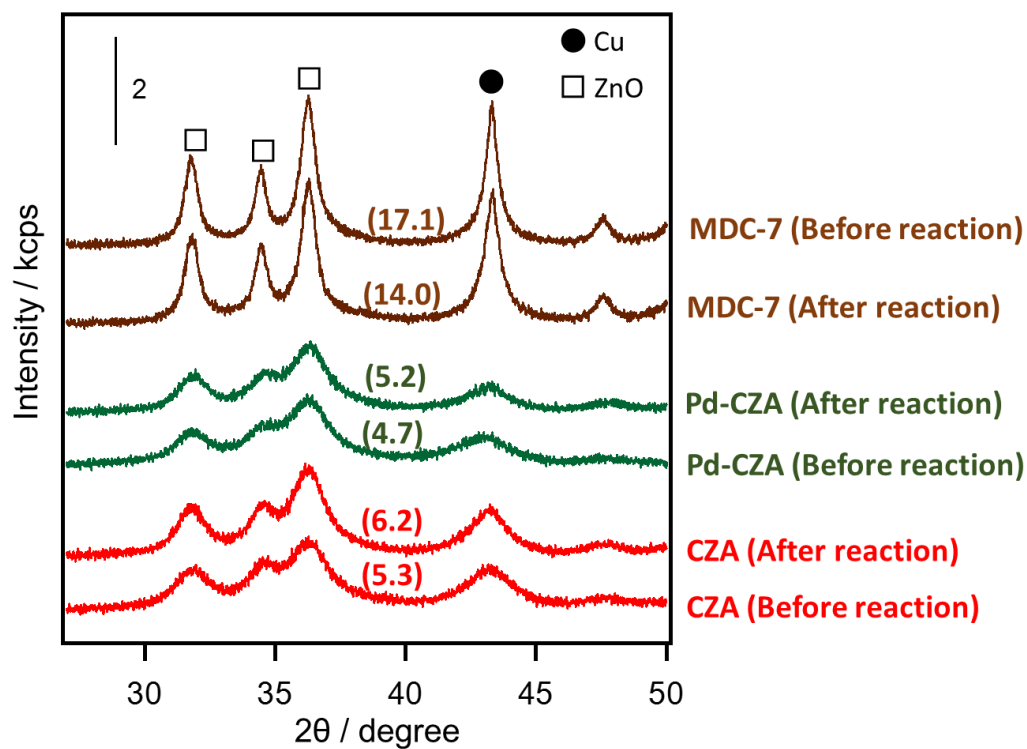


Fig. 24. XRD patterns of the catalysts

酸素 on-off 反応前後の XRD パターンとは傾向が異なり、反応前後で全体のスペクトルに大きな変化がないことがわかる。いずれの触媒も高い安定性を示したのは、このように酸素 on-off なしの長時間反応においては Cu の結晶子成長が起こりづらいためだと考えられる。

3-7. 水素還元処理なしでの酸化的改質

3-7-1. 反応結果

酸化的改質において反応前に水素還元処理を行った場合と行わなかった場合を比較した結果を示す。

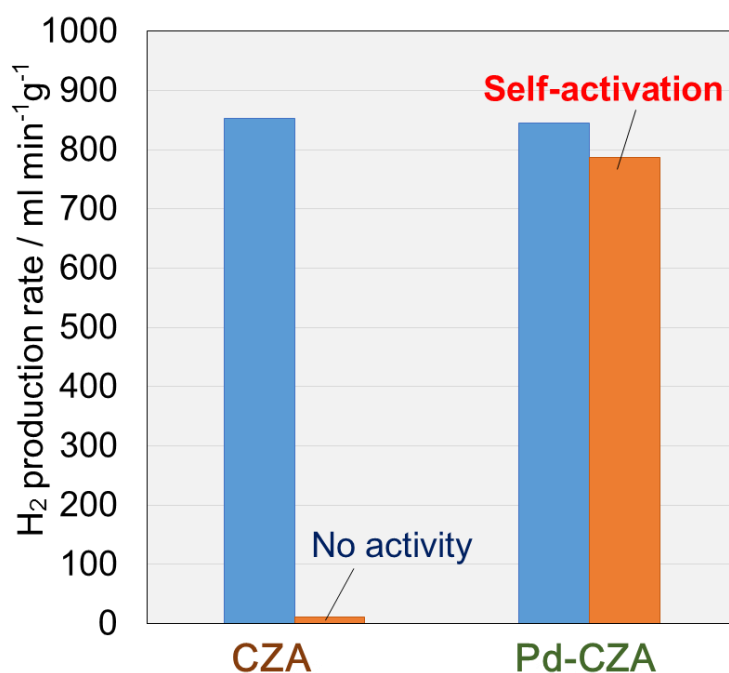


Fig. 25. H₂ production rate in ATR without reduction treatment

Catalyst : 100 mg

Furnace temperature : 140°C

H₂O/CH₃OH/O₂/N₂=36/30/10/30 ml min⁻¹

還元処理なしの場合、CZA は酸化的改質に対し不活性であることがわかる。これに対して、Pd-CZA では還元処理ありの場合とほとんど同等の活性を示すことがわかる。この結果は分散自立型の燃料電池に還元処理装置を組み込む必要がないということを示しており、システム上の大きな利点となる。

3-7-2. XRD

Pd-CZA が還元処理無しで酸化的改質に対し活性を示した理由について考察していくために、CZA および Pd-CZA について反応前後の XRD を測定した。

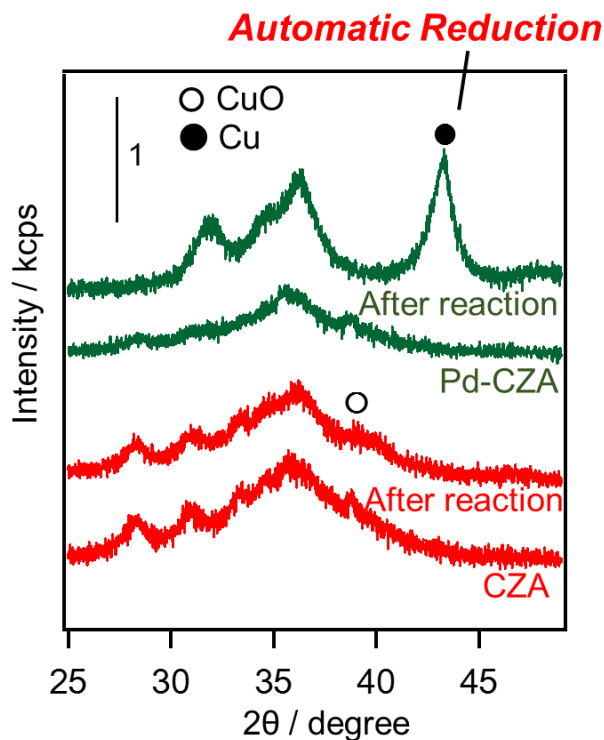


Fig. 26. XRD patterns of the catalysts

XRD パターンより、還元処理を行っていないため、反応前の各触媒は金属 Cu に由来する回折線は観察されず、Cu は CuO の状態で存在していることがわかる。

しかし、反応後のスペクトルを比較すると、CZA は反応前からほとんど構造に変化が見られないのに対し、Pd-CZA では金属 Cu 由来の回折線が出現していることがわかる。このことから Pd-CZA では、まず初めにメタノールの部分酸化反応が Pd 上で進行し、それにより生成した水素が反応温度の上昇とともに CuO を自動的に還元することで、活性点である金属 Cu が生まれたと考えられる(Fig.27)。

CZA に対する Pd の添加は、安定性の向上のみならず、上記のような自己活性化能力も与えるという大きな効果をもたらすことがわかった。

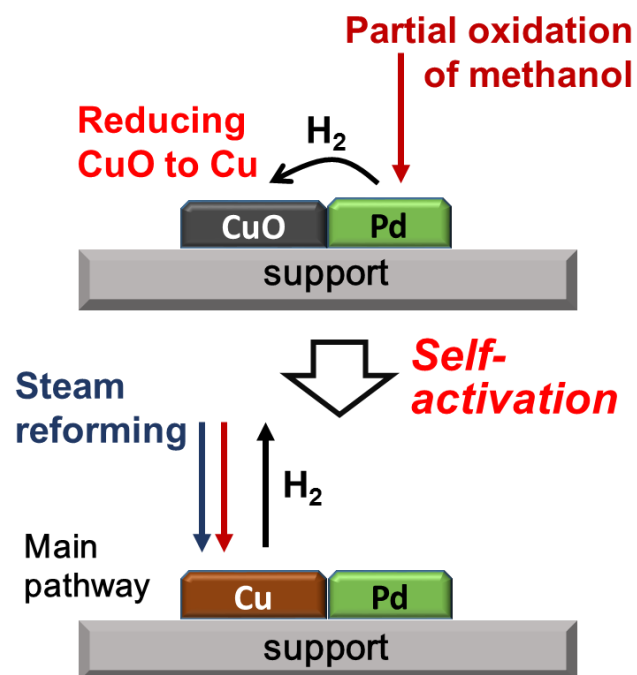


Fig. 27. Self-activation of Pd-CZA

3-8. その他の検討

3-8-1. 酸化的改質における酸素濃度の影響

これまでは酸素濃度の高い厳しい条件を設定し、急激な温度および雰囲気変動に対する安定性を評価してきた。

ここでは Pd-CZA を用いて酸化的改質における酸素濃度の影響について検討した。

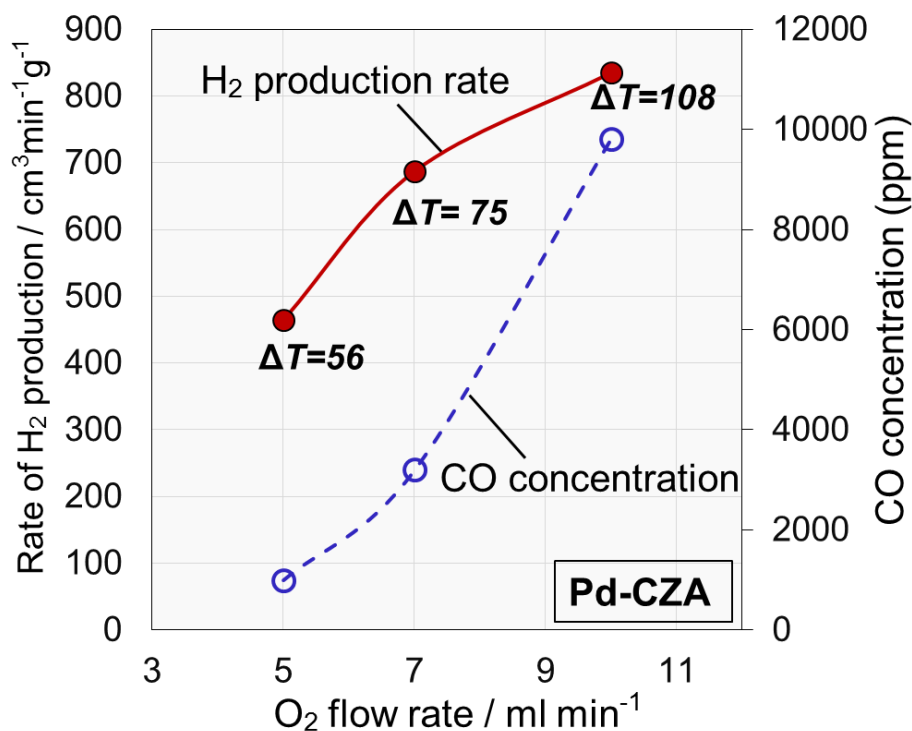


Fig. 28. Effect of O₂ concentration on ATR

Catalysts : 100 mg

Furnace temperature : 140°C

H₂O/CH₃OH/O₂/N₂=30/36/x/y (total : 106 ml min⁻¹)

酸素濃度の増加に伴い、水素生成量が増加し、さらに反応温度と外部温度の差を表す ΔT も増加することが分かった。一方、出口ガスの CO 濃度についても酸素濃度の増加とともに増加することが分かった。酸素の供給量を今までの 10 ml min⁻¹ から 5 ml min⁻¹ まで減らしたところ CO 濃度を 1000 ppm 以下に抑えることができたが、同時に水素生成速度も低下したため、燃料電池側の要求次第で適切な酸素濃度は変わってくると考えられる。

今後の課題となる CO 削減の方法としては、CO の酸化反応[49-50]が有効な手段となると考えられる。

3-8-2. 酸素 on-off 反応における Pd 担持量の影響

Pd 添加による触媒安定性の向上が確認されたため、貴金属使用量の削減を目指し、Pd 担持量の影響を先程検討した CO 濃度の低い $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{N}_2=36/30/5/35 \text{ ml min}^{-1}$ の反応条件で検討した。

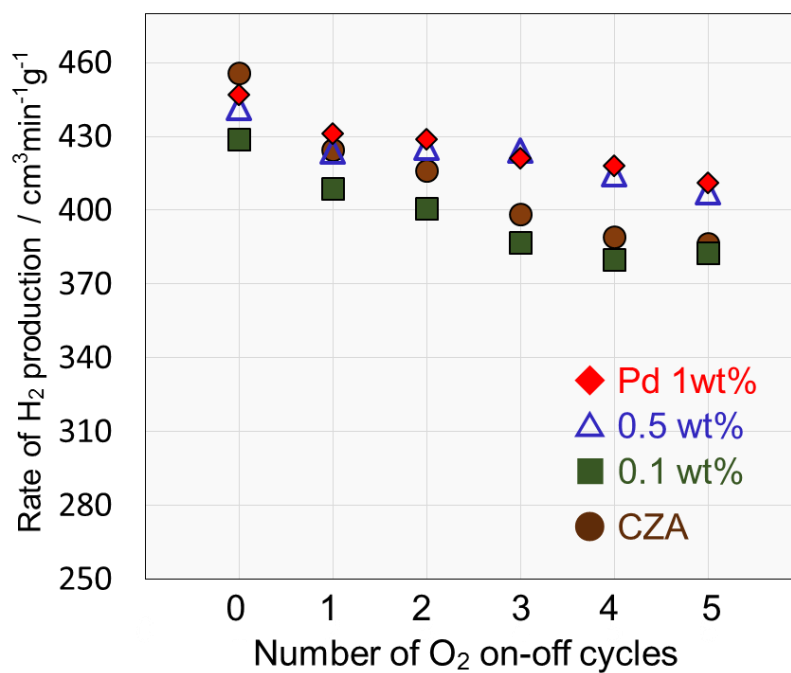


Fig. 29. H₂ production rate in O₂ on-off test

Catalyst : 100 mg

Furnace temperature : 140°C

ATR(O₂ on) : $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{N}_2=36/30/10/30 \text{ ml min}^{-1}$

SR(O₂ off) : $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{N}_2=36/30/30 \text{ ml min}^{-1}$

結果は図に示すように、酸素濃度の低い条件でも CZA に比べ Pd-CZA は高い安定性を示し、担持量については Pd 0.5wt% のときでも Pd 1wt% に匹敵する安定性を得られた。

4. 結論

Cu/ZnO/Al₂O₃ を用いて酸化的改質を検討したところ、低い外部温度域で水蒸気改質を大幅に上回る水素生成速度が得られた。

例えば外部からの熱供給の温度が 140℃ の時、酸化的改質では 1g あたり毎分約 850 ml と大幅な水素生成速度の向上が見られた。これは燃料電池の排熱を利用し、十数グラム程度の触媒量で電池の作動に必要な水素量をまかなえることを示している。

そして酸素 on-off 反応を行うことで、温度および雰囲気変動に対する触媒安定性を評価したところ、Cu/ZnO/Al₂O₃ に少量の Pd を添加した Pd-Cu/ZnO/Al₂O₃ が高い安定性を示した。種々の解析結果から、これは酸化的・還元的雰囲気の変動時におこる銅粒子の凝集を Pd の添加が抑制しているためだということが示唆された。

さらに Pd-Cu/ZnO/Al₂O₃ は酸化的改質において反応前の水素還元処理を必要とせず、反応中に自ら CuO を還元し活性種を生み出す、自己活性化能力も持っているということがわかった。

5. 参考文献

- [1] R. M. Navarro, M. A. Pena, J. L. G. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3952
- [2] A. P. Katikaneni, F. Al-Muhaish, A. Harale, T. V. Pham, *Int. Hydrogen, Energy*. **2014**, *39*, 4331
- [3] D. R. Palo, R. A. Dagle, J. D. Holladay, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3992.
- [4] B. Lindstrom, L. J. Pettersson, *Int. J. Hydrogen Energy*. **2001**, *26*, 923.
- [5] J. Agrell, M. Boutonnet, I. Melian-Cabrera, *J. Catal.* **2003**, *219*, 389.
- [6] R.O. Idem, N.N. Bakhshi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 1548.
- [7] W. H. Cheng, I. Chen, J. S. Liou, S. S. Liu, *Top. Catal.* **2003**, *22*, 225.
- [8] Y. Choi, H. G. Stenger, *Appl. Catal. B. Environ.* **2002**, *38*, 259.
- [9] J. P. Breen, J. R. H. Ross, *Catal. Today*. **1999**, *51*, 521.
- [10] S. Patel, K. K. Pant, *J. Power Sources*. **2006**, *159*, 139.
- [11] M. Ay, A. Midilli, I. Dincer, *J. Energy Res.* **2006**, *30*, 307
- [12] R. Perez-Hernandez, A. Guitierrez-Martinez, C.E. Guitierrez-Wing, *Int. J. Hydrogen Energy*. **2007**, *32*, 2888
- [13] R. Perez-Hernandez, A. Guitierrez-Martinez, J. Palacios. M. Vega-Hernandez, V. Rodriguez-Lugo, *Int. J. Hydrogen Energy*. **2011**, *36*, 6601
- [14] R. Perez-Hernandez, L. C. Longoria, J. Palacios, M. M. Aguila, V. Rodriguez, *Int. J. Hydrogen Energy*. **2008**, *3*, 152
- [15] J. Agrell, K. Hasselbo, K. Jansson, S.G. Jaras, M. Boutonnet, *Appl. Catal. A*. **2011**, *211*,

- [16] M. L. Cuberio, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A*. **1998**, 168, 307
- [17] N. Takezawa, N. Iwasa, *Catal. Today*. **1997**, 36, 45.
- [18] N. Iwasa, N. Takezawa, *Top. Catal.* **2006**, 22, 215.
- [19] I. Eswaremoorthi, V. Sundaramurthy, A. K. Dalai, *Appl. Catal. A*. **2006**, 313, 22
- [20] C. Y. Hyung, P. A. Erickson, H. M. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy*. **2008**, 33, 6619
- [21] B. A. Peppley, J. Amphlett, A. Kearns, R. Mann, *Appl. Catal. A*. **1999**, 179, 21.
- [22] B. A. Peppley, J. C. Amphlett, L. M. Kearns, R. F. Mann, *Appl. Catal. A*. **1999**, 179, 31.
- [23] J. D. Grunwaldt, A. M. Molenbroek, N. Y. Topsoe, H. Topsoe, B. S. Clausen, *J. Catal.* **2000**, 194, 452.
- [24] J. Nakamura, Y. Choi, T. Fujitani, *Top. Catal.* **2003**, 22, 227.
- [25] M. S. Spencer, *Catal. Lett.* **1998**, 50, 37.
- [26] L. C. Grabow, M. Mavrikakis, *ACS Catal.* **2011**, 1, 365.
- [27] C. Rameshan, W. Stadlmayr, S. Penner, H. Lorenz, N. Memmel, M. Havecker, R. Blume, D. Teschner, T. Rocha, D. Zemlyanov, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, B. Klotzer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3002
- [28] M. V. Twigg, M. S. Spencer, *Appl. Catal. A*. **2001**, 212, 161-174
- [29] P. H. Matter, U. S. Ozkan, *J. Catal.* **2005**, 234, 463-475
- [30] O. Ilinich, W. Ruettinger, X. Liu, R. Farrauto, *J. Catal.* **2007**, 247, 112
- [31] W. Tong, A. West, K. Cheung, K. M. Yu, S. C. E. Tsang, *ACS Catal.* **2013**, 3, 1231.
- [32] X. Huang, L. Ma, M. Wainwright, *Appl. Catal. A*. **2004**, 257, 235.
- [33] L. Ma, B. Gong, T. Tran, M. Wainwright, *Catal. Today*, **2000**, 63, 499.
- [34] J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, *Catal. Commun.* **2005**, 6, 497.
- [35] P. Bichon, M. Asheim, A. Jordal, T. Sperle, M. Fathi, A. Holmen. *Int. J. Hydrogen Energy*. **2007**, 32, 1799.
- [36] F. S. Stone, D. Waller, *Top. Catal.* **2003**, 22, 305.
- [37] J. Agrell, M. Boutonnet, I. Melian-Cabrera, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A*. **2003**, 253, 201.
- [38] J. P. Shen, C. Song, *Catal. Today*. **2002**, 77, 89.
- [39] V. Agarwal, S. Patel, K. K. Pant, *Appl. Catal. A*. **2005**, 279, 155.
- [40] L. Yong-Feng, D. Xin-Fa, L. Wei-Ming, *Int. J. Hydrogen Energy*. **2004**, 29, 1617.
- [41] S. Velu, K. Suzuki, M. Okazaki, M. P. Kapoor, T. Osaki, *Appl. Catal. A*. **2001**, 213, 47.
- [40] A. Szizybalski, F. Girgsdies, A. Rabis, Y. Wang, M. Niederberger, T. Ressler, *J. Catal.* **2005**, 233, 297.
- [41] I. Ritzkopf, S. Vukojevic, C. Weidenthaler, J. Grunwaldt, F. Schuth, *Appl. Catal. A*. **2006**, 302, 215.
- [42] T. Shishido, Y. Yamamoto, H. Morioka, K. Takaki, K. Takehira, *Appl. Catal. A*. **2004**, 263, 249.

- [43] T. Shishido, Y. Yamamoto, H. Morioka, K. Takehira, *Appl. Catal. A*. **2007**, 268, 185.
- [44] J. W. Evans, M. S. Wainwright, A. J. Ridgewater, D. J. Young, *Appl. Catal. A*. **1983**, 7, 75.
- [45] K. Ebitani, J. Tsuji, H. Hattori, H. Kita, *J. Catal.* **1992**, 135, 609.
- [46] K. Ebitani, J. Konishi, H. Hattori, *J. Catal.* **1991**, 130, 257.
- [47] C. C. Chang, C. C. Hsu, C. T. Chang, Y. P. Chen, B. J. Liaw, Y. Z. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy*. **2012**, 37, 2012.
- [48] H. Xi, X. Hou, Y. Liu, S. Qing, Z. Gao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 11886.
- [49] D.I. Potemkin, P.V. Snytnikov, V.D. Belyaev, V.A. Sobyanin, *Chem. Eng. J.* **2011**, 176, 165.
- [50] K. Kusada, H. Kobayashi, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. Sumi, K. Sato, K. Nagaoka, Y. Kubota, H. Kitagawa, *J.A.C.S.* **2013**, 135, 15, 5493.

6. 謝辞

本研究に際し、終始直接ご指導していただき、数々の有益な御助言を戴きました宍戸哲也教授に心からお礼申し上げます。また、研究活動及び研究以外においても様々な支援をしていただいた三浦大樹助教に御礼申し上げます。

平成 30 年 2 月 久保 裕真